

## PRODUCTION OF POLYOLEFIN

Patent Number: JP61055103

Publication date: 1986-03-19

Inventor(s): YANO TAKEFUMI; others: 02

Applicant(s): UBE IND LTD

Requested Patent:  JP61055103

Application Number: JP19840175150 19840824

Priority Number(s):

IPC Classification: C08F10/00; C08F4/64

EC Classification:

Equivalents: JP1821638C, JP5035169B

### Abstract

**PURPOSE:** To obtain a polyolefin excellent in heat resistance and light fastness, by polymerizing a 3C or higher alpha-olefin in the presence of additives such as an antioxidant, an ultraviolet absorber and an aliphatic carboxylic acid metal salt and a specified highly active catalyst.

**CONSTITUTION:** A catalyst is prepared by combining (A) a solid catalyst component consisting essentially of Mg, a halogen, titanium and an electron donor with (B) a trialkoxyaluminum and (C) a compound selected from among a silicon compound of formula I (wherein R<1> and R<2> are each a hydrocarbon and n is 0, 1 or 2), an aromatic carboxylate ester and a nitrogen-containing compound of formula II (wherein R<3> is a hydrocarbon and R<4>, R<5>, R<6> and R<7> are each H or a hydrocarbon). A 3C or higher alpha-olefin (e.g., propylene) is polymerized with the aid of said catalyst in the presence of additives selected from among an antioxidant, an ultraviolet absorber and an aliphatic carboxylic acid salt to obtain the aimed polyolefin.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-55103

⑫ Int. Cl. 1  
 C 08 F 10/00  
 4/64

識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和61年(1986)3月19日  
 7167-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全 7 頁)

⑭ 発明の名称 ポリオレフィンの製造法

⑮ 特願 昭59-175150  
 ⑯ 出願 昭59(1984)8月24日

⑰ 発明者 矢野 武文 市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社千葉研究所  
 内  
 ⑰ 発明者 井上 篤司 市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社千葉研究所  
 内  
 ⑰ 発明者 田村 雅範 市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社千葉研究所  
 内  
 ⑰ 出願人 宇部興産株式会社 宇部市西本町 1 丁目12番32号

明細書

1. 発明の名称

ポリオレフィンの製造法

2. 特許請求の範囲

炭素数 3 以上の  $\alpha$ -オレフィンを、抗酸化剤、紫外線吸収剤及び脂肪族カルボン酸金属塩からなる群から選ばれる添加剤の存在下に、下記成分から得られる触媒を用いて重合させることを特徴とするポリオレフィンの製造法。

記

成分 [A]

マグネシウム、ハロゲン、チタン及び電子供与体を必須構成成分とする固体触媒成分。

成分 [B]

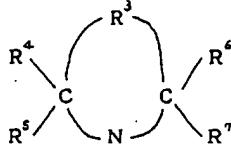
トリアルキルアルミニウム。

成分 [C]

式  $R_nSi(OR')_{4-n}$

(式中、  $R$  及び  $R'$  は炭化水素基であり、  $n$  は 0 、 1 、 2 又は 3 である。) で示される珪素化合物、芳香族カルボン酸エステル、及び

式



(式中、  $R^3$  は炭化水素基であり、  $R^4$  、  $R^5$  、  $R^6$  及び  $R^7$  は水素又は炭化水素基であり、  $R^4$  と  $R^5$  及び  $R^6$  と  $R^7$  のそれぞれ少なくとも一方は炭化水素基である。) で示される含窒素化合物からなる群から選ばれる化合物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ポリオレフィンの製造法、特に、優れた耐熱性及び耐光性を有するポリオレインの製造法に関する。

(従来の技術)

マグネシウム、ハロゲン、チタン及び電子供与体を必須構成成分とする固体触媒成分、トリアルキルアルミニウム及び電子供与体から得られる高活性触媒の存在下に炭素数 3 以上の  $\alpha$ -オレフィンを重合して、使用する触媒当たり著しく高い收

量でポリオレフィンを得る方法に関して多くの提案がされている。提案された方法の特徴は、生成ポリオレフィンを、その中に残留する触媒を除去することなく、使用に供することができることとされている。ところが、生成ポリオレフィンは、そのままでは空気中の酸素の影響を受けて、劣化を起こし易いことが知られている。従って、重合で得られたポリオレフィンに抗酸化剤、紫外線吸収剤及び脂肪族カルボン酸金属塩のような酸中和剤を添加して安定化する工程が不可欠となっている。

## (発明が解決しようとする問題点)

本発明は、高活性触媒を使用して $\alpha$ -オレフィンを重合する際に、抗酸化剤、紫外線吸収剤、酸中和剤等を存在させることにより、優れた耐熱性及び耐光性を有するポリオレフィンの製造法を提供するものである。一般に、チーグラー触媒を使用する $\alpha$ -オレフィンの重合時に抗酸化剌、紫外線吸収剤、酸中和剤等を存在させると、重合活性が著しく低下するか、生成ポリオレフィンの立体

規則性が低下することが知られている。ところが、高活性触媒を使用して $\alpha$ -オレフィンを重合する場合には、予期に反して、重合活性及び生成ポリオレフィンの立体規則性になんら悪影響を与えないことが判明した。

## (問題点を解決するための手段)

本発明は、炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンを、抗酸化剤、紫外線吸収剤及び脂肪族カルボン酸金属塩からなる群から選ばれる添加剤の存在下に、下記成分から得られる触媒を用いて重合させることを特徴とするポリオレフィンの製造法である。

## 記

## 成分[A]

マグネシウム、ハロゲン、チタン及び電子供与体を必須構成成分とする固体触媒成分。

## 成分[B]

トリアルキルアルミニウム。

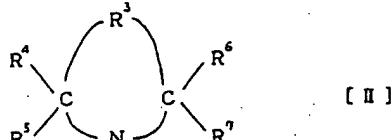
## 成分[C]

式  $R_nSi(O\text{---}R^2)_{4-n}$  [I]

(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は炭化水素基であり、 $n$ は0、

1、2又は3である。)で示される珪素化合物、芳香族カルボン酸エステル、及び

式



(式中、 $R$ は炭化水素基であり、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ は水素又は炭化水素基であり、 $R^4$ と $R^5$ 及び $R^6$ と $R^7$ のそれぞれ少なくとも一方は炭化水素基である。)で示される含窒素化合物からなる群から選ばれる化合物。

成分[A]はマグネシウム、ハロゲン、チタン及び電子供与体を必須構成成分とする固体触媒成分である。該固体触媒成分は、例えば、ハロゲン化マグネシウム、ハロゲン化チタン及びエステル、エーテル、アミンのような電子供与体を共粉砕する方法、有機マグネシウム化合物とハロゲン化アルミニウム又はハロゲン化珪素化合物との反応生成物を電子供与体の存在下にハロゲン化チタンと接触させる方法によって調製することができる。

本発明においては、固体触媒成分として、ハロゲン化アルミニウムと

式  $R_nSi(O\text{---}R^2)_{4-n}$  [I]

(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は炭化水素基であり、 $n$ は0、1、2又は3である。)で示される珪素化合物との反応生成物にグリニヤール化合物を反応させ、得られる粗体を、四ハロゲン化チタン及び芳香族カルボン酸エステルと反応させ、得られる反応固体を再度四ハロゲン化チタンと反応させて得られる固体触媒成分が好ましく使用される。

ハロゲン化アルミニウムの具体例としては、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム及び沃化アルミニウムが挙げられる。

式[I]において、 $R^1$ 及び $R^2$ で示される炭化水素基の例としては、炭素数1~8のアルキル基、フェニル基及びベンジル基が挙げられる。珪素化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ- $n$ -ブロボキシシラン、テトラ- $n$ -ブロトキシシラン、テトラ-イソペントキシシラン、メチルトリメトキシシラ

ン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-*n*-ブトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソペントキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、フェニルトリイソブトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、ベンジルトリブトキシシランが挙げられる。

反応に供するハロゲン化アルミニウムの割合は、珪素化合物1モル当たり、0.1~1.0モル、特に0.3~2モルであることが好ましい。

ハロゲン化アルミニウムと珪素化合物との反応は、通常、両化合物を不活性有機溶媒中で、-50~100℃の範囲の温度で0.1~2時間攪拌することによって行われる。反応生成物は不活性有機溶媒溶液としてグリニヤール化合物との反応

チタン、四臭化チタン及び四沃化チタンが挙げられる。四ハロゲン化チタンの使用量は、粗体の調製時に使用したグリニヤール化合物1モル当たり、1モル以上、特に2~100モルであることが好ましい。

芳香族カルボン酸エステルとしては、芳香族モノカルボン酸エステル及び芳香族ジカルボン酸のモノ又はジエステルを使用することができる。芳香族モノカルボン酸エステルの具体例としては、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、トルイ酸エチル、トルイ酸プロピル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、アニス酸ブチルが挙げられる。芳香族ジカルボン酸のモノ又はジエステルの具体例としては、フタル酸モノメチル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸モノイソブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸エチルイソブチル、フタル酸ジヘプチルが挙げられる。芳香族カルボン酸エステルの使用量は、粗体1g当たり0.1~1.0ミリモルであることが好ましい。

に供される。

グリニヤール化合物の具体例としては、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムクロライド、*n*-ブチルマグネシウムクロライド、*n*-ヘキシルマグネシウムクロライド、メチルマグネシウムプロマイド、メチルマグネシウムヨーダイドが挙げられる。グリニヤール化合物の使用量は、反応生成物の調製に使用されたハロゲン化アルミニウム1モル当たり、0.05~4モル、特に1~3モルであることが好ましい。

反応生成物とグリニヤール化合物とを反応させる方法については特に制限はないが、反応生成物の不活性有機溶媒溶液に、グリニヤール化合物のエーテル溶液を徐々に添加することにより、又はこれとは逆の順序で添加することによって行うのが便利である。反応温度は通常-50~100℃、好ましくは-20~25℃である。反応時間については特に制限はないが、通常5分以上である。反応の進行に伴って粗体が析出してくる。

四ハロゲン化チタンの具体例としては、四塩化

粗体を四ハロゲン化チタン及び芳香族カルボン酸エステルと反応させる方法としては、例えば、

(1) 粗体の不活性有機溶媒スラリーに四ハロゲン化チタン、ついで芳香族カルボン酸エステルを加えて反応させる方法、(2) 粗体の不活性有機溶媒スラリーに芳香族カルボン酸エステル、ついで四ハロゲン化チタンを加えて反応させる方法、

(3) 上記スラリーに四ハロゲン化チタン及び芳香族カルボン酸エステルを同時に加えて反応させる方法を採用することができ、中でも上記(1)の方法が好ましい。上記(1)の方法において、粗体を四ハロゲン化チタンと接触させ、ついで接触固体を分離洗浄し、この後、接触固体を芳香族カルボン酸エステルと反応させることもできる。

反応温度は0~200℃、特に5~150℃であることが好ましく、反応時間については特に制限はなく、通常5分以上である。

こうして得られる反応固体を再度四ハロゲン化チタンと反応させることにより固体触媒成分が得られる。四ハロゲン化チタンの使用量、接触温度、

接触時間などの条件は反応固体調製時のそれらと同じである。

成分【B】としてのトリアルキルアルミニウムの具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムが挙げられる。トリアルキルアルミニウムの使用量は、通常、固体触媒成分中のチタン1グラム原子当たり1～1000モルである。

成分【C】の珪素化合物、芳香族カルボン酸エステルとしては、既述した珪素化合物、芳香族カルボン酸エステルと同じものを使用することができる。式【II】におけるR<sup>3</sup>の具体例としては炭素数2又は3のアルキレン基が挙げられ、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>における炭化水素基の具体例としては炭素数1～4のアルキル基が挙げられる。含窒素化合物の具体例としては、2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、2, 2, 6, 6-テトラエチルビペリジン、2, 2-ジメチル-6-メチルビペリジン、2, 6-ジイソプロピルビペリジン、

2, 2, 5, 5-テトラメチルビペリジン、2, 5-ジイソプロピルビペリジン、2, 2-ジメチル-5-メチルビペリジンが挙げられる。成分【C】の使用量は、成分【B】1モル当たり0.01～1モル、特に0.05～0.5モルであることが好ましい。

本発明において、抗酸化剤としては、それ自体公知のアミン系、フェノール系、イオウ系、リン系の抗酸化剤を使用することができる。その具体例としては、フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、フェニル- $\beta$ -ナフチルアミン、ジフェニルアミン、N, N-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N, N-ジ- $\beta$ -ナフチル-p-フェニレンジアミン、2, 6-ジ-第3-ブチル-4-メチルフェノール、3-第3-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、テトラキス-[メチレン-(3, 5-ジ-第3-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート)]ブタン、2, 2-メチレン-ビス(6-第3-ブチル-4-エチルフェノール)、ジステアリルチオジプロピオネート、トリラウリル

トリチオホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイトが挙げられる。

紫外線吸収剤の具体例としては、2-ヒドロキシ-4-*n*-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデコシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-5-クロロベンゾフェノンのようなベンゾフェノン類、2-(2-ヒドロキシ-3-第3-ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールのようなトリアゾール類、4-第3-ブチルフェニルサリシレート、*p*-オクチルフェニルサリシレートのようなサリチル酸エステル類、Ni-ビス(*p*-第3-オクチルフェニル)-モノサルファイドのような金属キレート類が挙げられる。

脂肪族カルボン酸金属塩の具体例としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウムが挙げられる。

これらの添加剤の使用量は、通常、生成するポリオレフィン100重量部当たり0.001～0.

### 5 重量部である。

本発明においては、上記添加剤の存在下に、成分【A】、【B】及び【C】から得られる触媒を使用して、炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンを重合する。

炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンの具体例としては、プロピレン、ブテン-1、4-メチルベンチレン-1、ヘキセン-1が挙げられる。本発明においては、上記 $\alpha$ -オレフィンの単独又は共重合を行うことができ、さらに上記 $\alpha$ -オレフィンとエチレンとの共重合を行うこともできる。

重合反応は、通常のチーグラーナック型触媒による $\alpha$ -オレフィンの重合反応と同様にして行うことができる。

重合反応は液相又は気相で行うことができる。重合反応を液相で行う場合、不活性有機溶媒を重合溶媒として使用してもよく、液状の $\alpha$ -オレフィン自体を重合溶媒としてもよい。重合反応は水分及び酸素を実質的に絶った状態で行われる。重合温度は通常30～100℃であり、重合圧力

は通常  $1 \sim 8.0 \text{ kg/cm}^2$  である。得られるポリオレフィンの分子量は重合系に水素を存在させることにより容易に調節することができる。

#### (実施例)

つぎに実施例及び比較例を示す。以下において、「重合活性」とは、重合反応に使用した固体触媒成分 1 g 当たりの重合体収量 (g) であり、「H I」とは、生成重合体を沸騰 n-ヘプタンで 20 時間抽出したときの抽出残留分の全重合体に対する重量百分率である。「M I」とは ASTM D 1238 に従い、 $2.16 \text{ kg/cm}^2$  の荷重下に  $230^\circ\text{C}$  で測定したポリオレフィンの溶融指数である。

#### 実施例 1

##### 固体触媒成分の調製

塩化アルミニウム 2 g のトルエンスラリー  $30 \text{ mL}$  にフェニルトリエトキシシラン  $3.7 \text{ mL}$  のトルエン溶液  $10 \text{ mL}$  を  $20^\circ\text{C}$  で滴下し、室温で 1 時間、ついで  $60^\circ\text{C}$  で 1 時間攪拌した。反応生成物を放冷後、 $-70^\circ\text{C}$  で冷却した。n-ブチル

マグネシウムクロライド 2.7 ミリモルのジイソブロピルエーテル溶液  $1.8.5 \text{ mL}$  を  $-70 \sim -65^\circ\text{C}$  で反応生成物に 30 分間で滴下し、ついで  $30^\circ\text{C}/\text{時}$  の割合で室温迄昇温させて、粗体を析出させた。粗体を濾別し、トルエン各  $30 \text{ mL}$  で 3 回洗浄した。

粗体のトルエンスラリー  $30 \text{ mL}$  に、室温で四塩化チタン  $1.5 \text{ mL}$  及びフタル酸ジヘプチル  $0.9 \text{ mL}$  を加え、 $90^\circ\text{C}$  で 1 時間攪拌した。得られた固体を同温度で濾別し、n-ヘプタン各  $30 \text{ mL}$  で 3 回洗浄した。この固体のトルエンスラリー  $30 \text{ mL}$  に室温で四塩化チタン  $1.5 \text{ mL}$  を加え、ついで  $90^\circ\text{C}$  で 1 時間攪拌した。得られた固体触媒成分を同温度で濾別し、トルエン各  $30 \text{ mL}$  で 5 回洗浄した。固体触媒成分に n-ヘプタン  $80 \text{ mL}$  を加えてスラリーを調製した。固体触媒成分のチタン含有率は  $3.55$  重量% であった。その粒径は  $1.5 \sim 2.0 \mu$  であった。

##### 重合

攪拌機付きの内容積  $2 \text{ L}$  のオートクレーブ内に、

テトラキス-[メチレン-(3,5-ジ-3-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート)]ブタン  $4.5 \text{ mL}$ 、ジステアリルチオジプロピオネート  $1.5 \text{ mL}$  及びステアリン酸カルシウム  $2.3 \text{ mL}$  を仕込み、固体触媒成分のスラリー（固体触媒成分として  $7.7 \text{ mL}$ ）を封入したガラスアンプルを取りつけた後、オートクレーブ内を窒素で置換した。 $2.2.6.6$ -テトラメチルビペリジン  $0.19 \text{ ミリモル}$  の n-ヘプタン溶液  $3.2 \text{ mL}$ 、ついでトリエチルアルミニウム  $1.14 \text{ ミリモル}$  の n-ヘプタン溶液  $5.2 \text{ mL}$  をオートクレーブに仕込んだ。水素を圧力が  $0.1 \text{ kg/cm}^2$  になるまでオートクレーブに仕込み、液体プロピレン  $1200 \text{ mL}$  を加えた後、オートクレーブを振とうした。オートクレーブ内容物を  $65^\circ\text{C}$  に昇温し、攪拌を開始してガラスアンプルを破碎して重合反応を開始させ、 $65^\circ\text{C}$  で 1 時間重合反応を行った。

重合反応終了後、未反応プロピレンを放出し、ガラスアンプルの破片を取り除き、生成ポリプロピレンを  $50^\circ\text{C}$  で 20 時間乾燥した。白色の粉末

状ポリプロピレン  $256 \text{ g}$  が得られた。重合活性は  $33250$ 、H I は  $94.0\%$  であった。生成ポリプロピレンは流動性が良好で、その  $80\%$  は直径  $0.25 \text{ mm}$  以上の粒度を有しており、密度は  $0.41$ 、M I は  $3.4 \text{ g}/10 \text{ 分}$  であった。得られたポリプロピレンの耐熱性を調べるために、熱重量分析装置を用いて熱分解開始温度を測定したところ、空気流量  $60 \text{ mL}/\text{分}$ 、昇温速度  $10^\circ\text{C}/\text{分}$  の条件下で、 $230^\circ\text{C}$  であった。

重合時にテトラキス-[メチレン-(3,5-ジ-3-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート)]ブタン、ジステアリルチオジプロピオネート及びステアリン酸カルシウムを使用しない場合、得られたポリプロピレンの熱分解開始温度は  $218^\circ\text{C}$  であった。

#### 実施例 2

添加剤として、 $2.6$ -ジ-3-ブチル-4-メチルフェノール  $1.35 \text{ mL}$  をさらに使用した以外は実施例 1 と同様の方法を繰り返した。

重合活性は  $31800$ 、H I は  $94.2\%$ 、M

Iは3.2g／10分であった。生成ポリプロピレンは流動性が良好で、その80%は直径0.25mm以上の粒度を有しており、密度は0.42であった。このポリプロピレンの熱分解開始温度は232℃であった。

#### 実施例3

添加剤として、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン1.5mgをさらに使用した以外は実施例1と同様の方法を繰り返した。

重合活性は32200、HIは94.0%、MIは2.8g／10分であった。生成ポリプロピレンは流動性が良好で、その80%は直径0.25mm以上の粒度を有しており、密度は0.42であった。このポリプロピレンの熱分解開始温度は232℃であった。

#### 実施例4

2,2,6,6-テトラメチルビペリジンに代えて、メチルフェニルジメトキシラン0.19ミリモルを使用した以外は実施例1と同様の方法を繰り返した。

スラリーを使用した以外は実施例1におけると同様にして、プロピレンの重合反応をおこなった。重合活性は31700、HIは94.2%、MIは3.8g／10分であった。生成ポリプロピレンは流動性が良好で、その80%は直径0.25mm以上の粒度を有しており、密度は0.41であった。このポリプロピレンの熱分解開始温度は231℃であった。重合時に添加剤を使用しなかった場合、生成ポリプロピレンの熱分解開始温度は218℃であった。

#### 実施例6

実施例5で得られた固体触媒成分7.0mgを使用して、実施例3におけると同様にして重合反応を行った。

重合活性は30500、HIは94.2%、MIは3.0g／10分であった。生成ポリプロピレンは流動性が良好で、その80%は直径0.25mm以上の粒度を有しており、密度は0.41であった。このポリプロピレンの熱分解開始温度は235℃であった。

重合活性は25200、HIは94.4%、MIは4.1g／10分であった。生成ポリプロピレンは流動性が良好で、その80%は直径0.25mm以上の粒度を有しており、密度は0.40であった。このポリプロピレンの熱分解開始温度は230℃であった。

重合時にテトラキス-[メチレン-(3,5-ジ-3-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート)]ブタン、ジステアリルチオジプロピオネート及びステアリン酸カルシウムを使用しない場合、得られたポリプロピレンの熱分解開始温度は216℃であった。

#### 実施例5

固体触媒成分の調製時に、フェニルトリエトキシシランに代えてメチルトリエトキシシラン1.5ミリモルを使用した以外は実施例1におけると同様にして、固体触媒成分を調製した。そのチタン含有率は3.21重量%、粒径は1.5～2.0μであった。

得られた固体触媒成分7.0mgのn-ヘプタン

#### 実施例7

##### 固体触媒成分の調製

塩化アルミニウム2.0gのトルエンスラリー3.0mlにメチルトリエトキシシラン3.0mlのトルエン溶液1.0mlを20℃で滴下した。滴下終了後、室温で1時間、ついで60℃で1時間攪拌した。反応生成物を放冷後、-70℃に冷却した。n-ブチルマグネシウムクロライド2.7ミリモルのジソアミルエーテル溶液1.7mlを-70～-65℃で反応生成物に30分間かけて滴下した。反応生成混合物を室温にまで昇温し、粗体を析出させた。粗体を滤別し、トルエン各3.0mlで3回洗净した。

粗体3.4gのトルエンスラリー2.3mlに四塩化チタン1.0mlを加え、90℃で1時間攪拌した。得られたチタン含有固体を同温度で滤別し、n-ヘプタン各3.0mlで3回洗净した。チタン含有固体のトルエンスラリー3.0mlに安息香酸エチル0.65mlを加え、90℃で1時間攪拌した。得られたエステル含有固体を同温度で滤別

し、n-ヘプタン各30mℓで2回、ついでトルエン30mℓで1回洗浄した。エステル含有固体のトルエンスラリー30mℓに四塩化チタン10mℓを加え、90℃で1時間攪拌した。得られた固体触媒成分を同温度で識別し、n-ヘプタン各30mℓで5回洗浄した。この固体触媒成分にn-ヘプタン70mℓを加えてスラリーとした。固体触媒成分のチタン含有率は2.72重量%であり、その大部分は15~20μの粒径を有していた。

### 重合

攪拌機付きの内容積2ℓのオートクレーブ内に、トリスノニルフェニルホスファイト15mg、2.6-ジ-第3-ブチル-4-メチルフェノール4.5mg及びステアリン酸カルシウム23mgを仕込み、上記固体触媒成分のスラリー（固体触媒成分として13.8mg）を封入したガラスアンプルを取りつけた後、オートクレーブ内を窒素で置換した。p-トルイル酸メチル0.50ミリモルのn-ヘプタン溶液6.2mℓ、ついでトリエチルアルミ

ニウム1.52ミリモルのn-ヘプタン溶液6.4mℓをオートクレーブに仕込んだ。水素を圧力が0.9kg/cm<sup>2</sup>になるまで加え、液体プロピレン1200mℓをオートクレーブに導入し、オートクレーブを振とうした。この後、実施例1における同様にしてプロピレンの重合反応を行った。

重合活性は14800、HIは94.5%、MIは3.2g/10分、高比重は0.43であった。生成ポリプロピレンは流动性が良好であり、その80%以上は粒径が0.25mm以上であった。熱分解開始温度は229℃であった。なお、重合時に添加剤を使用しないで得られたポリプロピレンの熱分解開始温度は216℃であった。

特許出願人 宇部興産株式会社